

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-319698

(P2001-319698A)

(43)公開日 平成13年11月16日 (2001.11.16)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 14/00  
H 01 L 31/04

識別記号

F I

H 01 M 14/00  
H 01 L 31/04

テ-マコ-ト<sup>\*</sup> (参考)

P 5 F 0 5 1  
Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全 27 頁)

(21)出願番号

特願2000-139042(P2000-139042)

(22)出願日

平成12年5月11日 (2000.5.11)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 宮坂 力

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 100080012

弁理士 高石 橘馬

Fターム(参考) 5F051 AA14

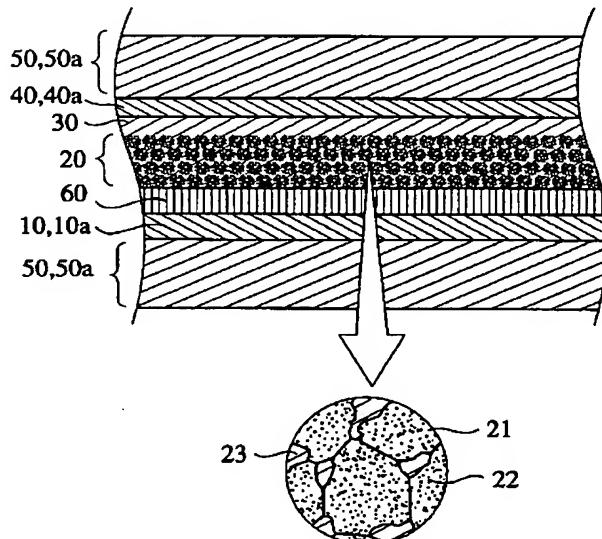
5H032 AA06 AA09 AS16 AS19 CC14  
CC17 EE16 EE17 HH01 HH07

(54)【発明の名称】 光電変換素子および光電池

(57)【要約】

【課題】 集光効率、対入射光量子効率 (IPCE) 、ならびに短絡電流密度 (J<sub>sc</sub>) の改善された色素増感型光電変換素子および光電池を提供する。

【解決手段】 多孔質半導体微粒子からなる2層以上の光アノードと、電荷輸送層と、対極とを有する光電変換素子において、前記2層以上の光アノードの光学吸収波長範囲の長波長端（最大吸収波長における吸光度の10%の吸光度を示す長波長側の波長）が互いに異なっていることを特徴とする光電変換素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質半導体微粒子からなる2層以上の光アノードと、電荷移動層と、対極とを有する光電変換素子において、前記2層以上の光アノードの光学吸収波長範囲の長波長端（最大吸収波長における吸光度の10%の吸光度を示す長波長側の波長）が互いに異なることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 請求項1に記載の光電変換素子において、前記2層以上の光アノードは、光学吸収波長範囲の長波長端がより短波長の順に入射光側に配置されている光電変換素子。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の光電変換素子において、光アノード、電荷移動層および対極からなる単セルを2組以上積層してなる光電変換素子。

【請求項4】 請求項3に記載の光電変換素子において、前記単セルが電気的に並列に結合され、かつ、各単セルが与える開放回路光起電圧の相対標準偏差が15%以下である光電変換素子。

【請求項5】 請求項3に記載の光電変換素子において、前記単セルが電気的に直列に結合され、かつ、各単セルが与える短絡光電流の相対標準偏差が15%以下である光電変換素子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の光電変換素子において、前記光アノードの少なくとも1つが、色素で増感されている光電変換素子。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の光電変換素子において、光入射側に最も近い光アノードが、色素で増感されている光電変換素子。

【請求項8】 請求項6又は7に記載の光電変換素子において、前記色素が有機金属錯体、フタロシアニン系、ポルフィリン系およびポリメチン系の色素から選ばれる色素である光電変換素子。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の光電変換素子において、前記各光アノードを構成する半導体微粒子が、チタン酸化物、亜鉛酸化物、スズ酸化物、タンゲステン酸化物、ニオブ酸化物から選ばれる金属酸化物の少なくとも1種からなる光電変換素子。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の光電変換素子において、前記光アノードのうち少なくとも2つが、互いに異なる金属酸化物からなる光電変換素子。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の光電変換素子において、前記電荷移動層がイオン伝導性電解質である光電変換素子。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の光電変換素子において、前記電荷移動層が室温溶融塩電解質である光電変換素子。

【請求項13】 請求項1～12のいずれかに記載の光電変換素子を用いた光電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体電極が積層された高効率の光電変換素子、光電池（特に太陽電池）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体電極の色素増感は電気化学的光エネルギー変換の手段として1970年代に基礎が確立した（H. Gerischer, *Photochem. Photobiol.*, 16巻, p243-260, 1972年）。その後、色素吸着薄膜を電極に用いる増感方法に発展し（T. Miyasaka, et al., *Nature*, 277巻, p63 8-640, 1979年, 同, *表面*, 19巻, p532 - 541, 1981年）、さらに半導体に吸着表面積の大きい微粒子凝集体を用いて集光効率の大幅改善が図られ、湿式の太陽電池として用いるレベルに向上した。とくに、色素増感酸化チタン半導体の微粒子の多孔質凝集層を電極に用いて得られる湿式太陽電池は、太陽光エネルギー変換効率と低コスト化の点でアモルファスシリコン太陽電池を凌駕することが期待される。現在の技術レベルとして、色素にルテニウム錯体を用いて800～900 nmまでの可視光を利用でき、10%近い太陽光エネルギー変換効率が得られている。これらの基幹技術は、*Nature*, 353巻, p737 - 740, 1991年および米国特許4927721号、同5350644号、特開平5-504023等によって開示されている。これらの湿式太陽電池の太陽エネルギー変換効率を今後さらに改善する目的で重要なのが、入射光の集光と光子-電子の量子変換の効率を反映する対入光量子効率（IPCE）の向上（あるいは短絡光電流密度J<sub>sc</sub>の向上）と開回路光起電圧（V<sub>oc</sub>）の向上である。

【0003】 この目的のために、色素材料側の改良として、*Chem. Commun.*, p1705-1706, 1997年には吸収波長領域を920 nmまで広げたRu錯体系ブラック色素を単一の増感色素に用いて単一セルで光利用率を拡大し、J<sub>sc</sub>を増加させる技術が示されている。しかし、この技術では、感光波長領域が拡大する他方でIPCEやV<sub>oc</sub>などが目減りする結果、最終的な効率の改善は不十分である。また、*J. Phys. Chem. B*, 第103巻, p8940-8943にはp型半導体微粒子を色素で増感して光カソードに用いる方法、W099/163599号にはこの光カソードを色素増感n型半導体とを組合せて光利用効率をかせぐ方法が開示されているが、光カソード側の色素増感効率と光電流が光アノードのそれらに比べて極めて低いため、これらを直列に結合したセルでは光カソード側が電流のボトルネックとなり、変換効率が改善されない。

【0004】 一方、半導体材料の側の改善としてたとえば、*J. Phys. Chem. B*, 103巻, p9238-9332, 1999年には、伝導帯エネルギー準位の高いチタン酸ストロンチウムを用い、V<sub>oc</sub>を高める効果が示されているが、電子注入が不効率化した結果、IPCEとJ<sub>sc</sub>が減少して集光の効率が低下し、最終的な効率向上に至っていない。

【0005】 このように色素増感半導体によるエネルギー変換においては、光電変換の量子効率を反映する光電

流密度 $J_{sc}$ と電子-正孔の電荷分離のエネルギー獲得を反映する $V_{oc}$ が互いに取り合いの関係になり、これらの同時改良が難しい。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エネルギー変換効率の改善された光電変換素子および光電池を提供することであり、とくに、集光効率、対入射光量子効率（IPCE）、ならびに短絡電流密度（ $J_{sc}$ ）の改善された色素増感型光電変換素子および光電池を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み銳意研究の結果、本発明者は、多孔質半導体微粒子からなる2層以上の光アノードと、電荷移動層と、対極とを有する光電変換素子において、光学吸収波長範囲の長波長端（最大吸収波長における吸光度の10%の吸光度を示す長波長側の波長）が互いに異なる2以上の光アノードを用いることにより、集光効率、対入射光量子効率（IPCE）、ならびに短絡電流密度（ $J_{sc}$ ）の改善された色素増感型光電変換素子が得られることを見出し、本発明に想到した。

【0008】すなわち、本発明の光電変換素子は、入射光を効率良く集光するため、光学吸収波長範囲の異なる2以上の光アノードを積層したことを特徴とする。

【0009】また、本発明の光電池は、本発明の光電変換素子を用いたものである。

【0010】本発明は下記条件を満たすことにより、一層優れた光電変換効率を有する光電変換素子が得られる。

【0011】（1）前記2層以上の光アノードは、光学吸収波長範囲の長波長端がより短波長の順に入射光側に配置されていることが好ましい。

【0012】（2）光アノード、電荷移動層および対極からなる単セルを2組以上積層してなることが好ましく、前記単セルが電気的に並列に結合され、かつ、各単セルが与える開放回路光起電圧の相対標準偏差が15%以下であるか、又は、前記単セルが電気的に直列に結合され、かつ、各単セルが与える短絡光電流の相対標準偏差が15%以下であることが好ましい。

【0013】（3）前記光アノードの少なくとも1つが、色素で増感された多孔質半導体微粒子からなることが好ましく、光入射側に最も近い光アノードが、色素で増感された多孔質半導体微粒子からなることが好ましい。また、前記色素が有機金属錯体、フタロシアニン系、ポルフィリン系およびポリメチレン系の色素から選ばれる色素であることが好ましい。

【0014】（4）前記各光アノードを構成する半導体微粒子が、チタン酸化物、亜鉛酸化物、スズ酸化物、タンゲステン酸化物、ニオブ酸化物から選ばれる金属酸化物の少なくとも1種からなることが好ましい。また、前

記光アノードのうち少なくとも2つが、互いに異なる金属酸化物からなることが好ましい。

【0015】（5）前記電荷移動層が、イオン伝導性電解質又は室温溶融塩電解質であることが好ましい。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の光電変換素子は、入射光を効率良く集光するため、感光波長範囲の長波長端の異なる光アノード（感光層）を複数用いることを特徴とする。ここで、「感光波長範囲の長波長端」とは、光アノードの最大吸収波長における吸光度の10%の吸光度を示す長波長側の波長をいう。長波長端の異なる光アノードは、感光層に使用する半導体の種類および／または増感色素を選択することにより作製できる。

【0017】本発明の光電変換素子は、好ましくは図1に示すような単セルを積層したものである。単セルは、透明導電層10a（又は導電層10）、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30、透明対極導電層40a（又は対極導電層40）の順に積層し、前記感光層20を色素22によって増感された半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の間の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する。感光層は、1層でも多層構成でもよい。電荷輸送材料23は、電荷移動層30に用いる材料と同じ成分からなる。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10側および／または対極導電層40側に、透明基板50a（または基板50）を設けてもよい。以下本発明では、導電層10および任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40および任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。この光電変換素子を外部回路に接続して仕事をさせるようにしたものが光電池である。

【0018】本発明においては、感光波長領域の異なる複数の感光層のすべてに光を到達させるため、光入射側の感光層及び導電層（および必要に応じて用いるその支持体）が実質的に光学的に透明でなければならない。また、その他の感光層、導電層、支持体も同様に透明であり、上層の感光層を透過した光が導電層を透過し下層の感光層に至る状況が満足されていなければならない。ただし、最下層の感光層の導電性支持体は、その下層に感光層が配置していない場合は、不透明であってよい。同様に、最下層が対極である場合は、対極およびその支持体は不透明であってよい。

【0019】図1に示す単セルにおいて、色素22により増感された半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子が半導体微粒子21の伝導帯に渡され、さらに拡散により導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は酸化体となっている。光電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極導電層40および電荷移動層30を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は光アノードとして働く。それぞれの層の境界（例えば導電層10と感光層20との境界、感

光層20と電荷移動層30との境界、電荷移動層30と対極導電層40との境界等)では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。

【0020】(A) 光電変換素子の内部構造の具体例  
本発明の素子の積層構造について説明する。本発明の素子は、感光層を提供する複数の光アノードと電荷移動層と対極とが積層されて構成されることを特徴とする。さらに好ましくは、光学吸収波長の長波長端が互いに異なる複数の光アノードが積層されて構成される。すなわち、本発明の素子は、複数の光アノードの積層により入射光を効率良く集光することを目的として作られる。

【0021】ここで、積層構成の具体例を、図2から図6に示す。図2は、ガラスのような無色透明な支持体50aの両面に透明導電層10aを介して感光波長領域の異なる感光層20aと感光層20bが被覆され、その上層と下層に電荷移動層30が置かれ、最上部には対極として透明導電層40aを担持した無色透明な支持体50a、最下層には同じく対極として光反射性の不透明な対極導電層40を担持した支持体50が配置され、これらの電極層が互いに電気的接合をとつて積層された構造のセルである。導電層の10aと40aは同じ物質であっても異なっても良い。このセルにおいて、光は透明な対極層の側から入射し、電荷移動層30を透過した後に、感光層20aと感光層20bを順次通過して最下層の対極40で反射される。ここで、感光層は多孔質の半導体層であり、感光層20bは感光層20aに対してその感光波長領域がより長波長側であることが好ましく、感光層20aで吸収されなかった光は下層の感光層20bで吸収される。電荷移動層30はセル全体を通して共通の物質であることが好ましく、典型的には、イオン伝導性の溶融塩が用いられる。

【0022】図3は、図2と同様な感光層20a、20bを含むセルであるが、感光層20aに関して積層の順が異なる。最上層は対極でなく感光層20aとその支持体であり、その下層に電荷移動層30が置かれ、その下に、片面が透明導電層の対極40a、他の片面が透明導電層10aと感光層20bを被覆した透明基板50aが置かれる。それより下は図2と同様であり、入射した光は最終的に最下層の反射性対極で反射される。図3の構成は感光層全体の光吸収効率の点で、図2の構成よりも好ましい。すなわち、図2においては、入射光がはじめに電荷移動層によって一部吸収される場合があることから、集光の損失を伴う可能性がある。

【0023】図4の構成は、3種の感光波長領域の異なる感光層が用いられる例である。積層の順序は基本的に図3と同じであり、感光層20bの下層に対極(40aと50a)をはさんで感光層20cが追加される。ここで、感光層20cの感光波長領域は感光層20bの感光波長領域よりも長波長側に位置することが、集光効率の点で好ましい。具体的には、感光層20aは青色～緑色の領域を、感光層20bは緑色～赤色の領域を、感光層20cは赤色～赤

外の領域に感光性を持つよう設計される。

【0024】図5は、図4の積層構成に、電極の面抵抗を減じ電気伝導を向上させるための金属リード11を挿入させた構成である。リード層は通常幅の狭い格子状あるいは平行線状の配線パターンからなる。具体的には、線幅が10μmから1mm、厚さが0.1μmから1μmの配線として設けられる。金属リード11は透明導電層10aもしくは透明対極40aの電気伝導を向上させる目的で設けられ、透明導電層10aもしくは透明対極40aと電気的に結合した構成をとる。具体的には、金属リードは透明導電層の内部もしくは透明導電層10aと支持体50aの間および/または透明対極導電層40aと支持体50aの間に挿入される。このリード層は不透明であってもよく、典型的には低電気抵抗の金属材料によって作られる。

【0025】図6は、3種の感光波長領域の異なる感光層と、1層の共通対極を用いた構成の例である。ガラスのような透明な支持体50aを3枚使用し、第1の支持体50aの下面に感光層20aを設け、第2の支持体50aの上面に感光層20bを設けるとともに下面に感光層20cを設け、第3の支持体50aの上面に共通対極40を設け、前記感光層20aと20bとの間及び、感光層20cと対極40との間にそれぞれ電荷移動層30を充填した構成からなる。感光層20b、第2の支持体50a及び感光層20cを貫通する電荷移動用のリーク孔1aにより、感光層20a、20b、20cと対極40とは、それぞれ電荷移動層30を介して接している。

【0026】図2から図6の基本構成において、セル性能の改善のために各種の補助層を挿入して用いることができる。感光層の下地として感光層と透明導電層の間に、下塗り層を設けることができる。さらに感光層と対極層との間に電気的短絡防止のためのスペーサー層を設けるなど、層構成を適宜改変することもできる。

【0027】上記の本発明の積層型構造セルにおいて、個々の感光層と対極の電気的結線のやりかたは、目的とする出力(起電圧と電流)に応じてあらゆる方法が可能であるが、好ましい方法は下記に示す結線方法である。  
1) 全ての対極を外部回路で結合して共通対極とし、また、個々の感光層の下地の透明導電層を同じく外部回路で結合して共通アノードとする。すなわち、感光層と対極の組合せからなる単セルが、等価回路として並列に配線されて構成される積層構造型セル。

2) 対極と、これと対向する感光層の下地の透明導電層からなる個々の単セルが、等価回路として直列に結線して構成される積層構造型セル。

【0028】図7、図8には、これらを単セル3個からなる積層構造型セルを例として、等価回路で示した。上記の1)と2)の構成のうち、より好ましいのは並列回路からなる1)の構成(図7)である。また、1)と2)の配線形態(並列と直列)を両方取り入れた複合回路も本発明のセルに用いることができる。

【0029】上記の配線形態に関連し、積層型セルを構

成する単セルの出力特性は、積層型セルの性能の安定性を確保する目的で、以下のいずれかの条件を満たすことが好ましい。

① 光アノードと対極からなる複数の単セルが、これらの単セルを積層したセルの等価回路において電気的に並列に結合され、個々の単セルが与える開放回路起電圧（ $V_{oc}$ ）の標準偏差が平均値に対して与える割合が15%以内であること。

② 光アノードと対極からなる複数の単セルが、これらの単セルを積層したセルの等価回路において電気的に直列に結合され、個々の単セルが与える短絡光電流（ $I_{sc}$ ）の標準偏差が平均値に対して与える割合が15%以内であること。

#### 【0030】(B) 導電性支持体

最下層の導電性支持体以外は、光透過の必要性から透明導電性材料を用いる必要がある。透明導電性支持体は、透明導電層とそれを担持する透明基板の2層によって構成される。透明導電層に用いる導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムースズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドープしたものなど）が挙げられる。このなかで光学的透明性の点から好ましいものは、導電性金属酸化物（特にフッ素ドーピングした二酸化スズ）である。

【0031】導電性支持体は表面抵抗が低い程良い。好ましい表面抵抗の範囲は $100\Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは $40\Omega/\square$ 以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常 $0.1\Omega/\square$ 程度である。

【0032】透明導電性支持体は実質的に透明であることが必要であり、400~900 nmの波長範囲において、光全体の透過率は、50%以上であるのが好ましく、70%以上であるのが特に好ましい。

【0033】十分な透明性を確保し、かつ、高い導電性を持たせるために、導電性金属酸化物の塗布量は支持体 $1\text{m}^2$ 当たり $0.01\sim100\text{g}$ とするのが好ましい。その導電層の厚さは $0.02\sim10\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0034】透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布または蒸着等により形成したものが好ましい。なかでもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子または太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオタクチックポリステレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAr）、ポリスルフ

オン（PSF）、ポリエステルスルフォン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、プロム化フェノキシ等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチックの支持体 $1\text{m}^2$ 当たり $0.01\sim100\text{g}$ とするのが好ましい。

【0035】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウムおよび銀が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドープした酸化スズ、またはITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置するのも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は好ましくは10%以内、より好ましくは1~5%とする。

#### 【0036】(C) 感光層

感光層において、半導体はいわゆる感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色素増感された半導体微粒子では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子を受け取り、伝達する役割を担う。本発明で用いる半導体は光励起下で伝導体電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

#### 【0037】(1) 半導体微粒子

半導体微粒子としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）、またはペロブスカイト構造を有する化合物（例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等）等を使用することができる。

【0038】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タンクステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム-ヒ素または銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0039】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、Si、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{W}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$ 等であり、より好ましくは $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{W}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CuInS}_2$ または $\text{CuInSe}_2$ であり、特に好ましくは $\text{TiO}_2$ また

はNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、最も好ましくはTiO<sub>2</sub>である。

【0040】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよい。変換効率の観点からは単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギー・ペイ・バックタイム等の観点からは多結晶が好ましく、半導体微粒子からなる多孔質膜が特に好ましい。

【0041】半導体微粒子の粒径は一般にnm～μmのオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5～200nmであるのが好ましく、8～100nmがより好ましい。また分散液中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径は0.01～10μmが好ましい。

【0042】粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは5nm以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0043】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（1995年）等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゾルーゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、またりあ、第35巻、第9号、1012～1018頁（1996年）に記載のゾルーゾル法が好ましい。またDegussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0044】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾルーゲル法、ゾルーゾル法、塩化物の酸水素塩中での高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法および塩素法を用いることもできる。さらにゾルーゲル法として、バーブラのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157～3171頁（1997年）に記載の方法や、バーンサイドらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419～2425頁に記載の方法も好ましい。

#### 【0045】（2）半導体微粒子層の形成

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液又はコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾルーゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的有利である。湿式の製膜方法としては塗布法及び印刷法が代表的である。

【0046】半導体微粒子の分散液を作製する方法としては、前述のゾルーゲル法の他に、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。

#### 【0047】分散媒としては、水又は各種の有機溶媒

（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が使用可能である。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸、キレート剤等を分散助剤として用いてよい。

【0048】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。湿式印刷方法としては、凸版、オフセット及びグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

【0049】半導体微粒子の分散液の粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。高粘度液（例えば0.01～500Poise）ではエクストルージョン法、キャスト法、スクリーン印刷法等が好ましい。また低粘度液（例えば0.1Poise以下）ではスライドホッパー法、ワイヤーバー法又はスピン法が好ましく、均一な膜にすることが可能である。なおある程度の塗布量があれば低粘度液の場合でもエクストルージョン法による塗布は可能である。このように塗布液の粘度、塗布量、支持体、塗布速度等に応じて適宜湿式製膜方法を選択すればよい。

【0050】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（或いは異なるバインダー、添加剤）を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布にはエクストルージョン法又はスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布してもよく、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りする場合にはスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0051】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、各光アノードの半導体微粒子層の好ましい厚さは0.5～30μmである。光入射の反対側の最下層以外の層は、光吸収を行うとともに光を透過させる必要があるので、半導体微粒子層の厚さは、1～10μmが好ましく、2～9μmがより好ましく、4～7μmがさらに好ましい。最下層はこれより厚くても構わない。各光アノードにおいて、半導体微粒子の支持体1m<sup>2</sup>当たり塗布量は0.5～30gが好ましく、3～12gがより好ま

い。

【0052】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範囲は40°C以上700°C未満であり、より好ましくは100°C以上600°C以下である。また加熱時間は10分～10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため好ましくない。またコストの観点からもできる限り低温であるのが好ましい。低温化は先に述べた5nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉛酸の存在下での加熱処理等により可能となる。

【0053】加熱処理後半導体微粒子の表面積を増大させたり、半導体微粒子近傍の純度を高め色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0054】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるよう表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

### 【0055】(3) 色素

感光層に用いる増感色素としては、有機金属錯体色素、メチン色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素が好ましい。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるために、二種類以上の色素を混合することができる。また目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素とその割合を選ぶことができる。

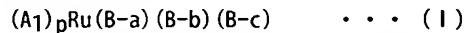
【0056】こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基 (interlocking group) を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO<sub>3</sub>H基、シアノ基、-P(0)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(0)(OH)<sub>2</sub>基、またはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよび $\alpha$ -ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(0)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(0)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0057】以下、感光層に用いる好ましい色素を具体的に説明する。

### 【0058】(a) 金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、世界特許98/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

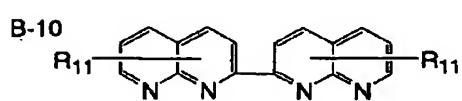
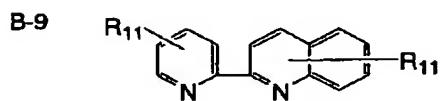
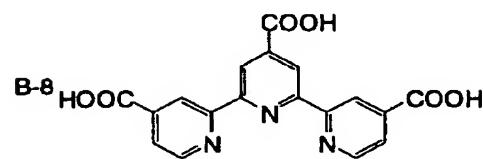
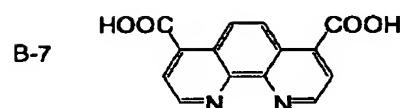
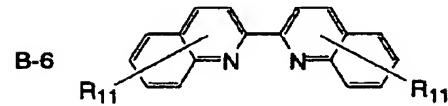
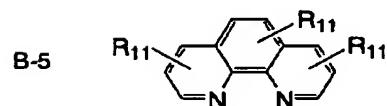
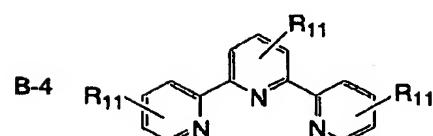
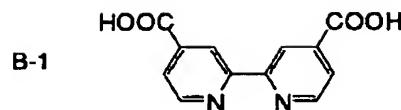
【0059】さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式(1)：



により表されるのが好ましい。一般式(1)中、A<sub>1</sub>はCl、SCN、H<sub>2</sub>O、Br、I、CN、NCOおよびSeCNからなる群から選ばれた配位子を表し、pは0～3の整数である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立に下記式B-1～B-10：

### 【0060】

#### 【化1】



【0061】(ただし、R<sub>11</sub>は水素原子または置換基を表し、置換基としてはたとえば、ハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換または無置換のアラルキル基、あるいは炭素原子数6～12の置換または無置換のアリール基、カルボン酸基、リン酸基(これらの酸基は塩を形成してもよい)が挙げられ、アルキル基およびアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリ

ール基およびアラルキル基のアリール部分は単環でも多環(縮合環、環集合)でもよい。)により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。B-a、B-bおよびB-cは同一でも異なっていても良い。

【0062】金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0063】

【化2】

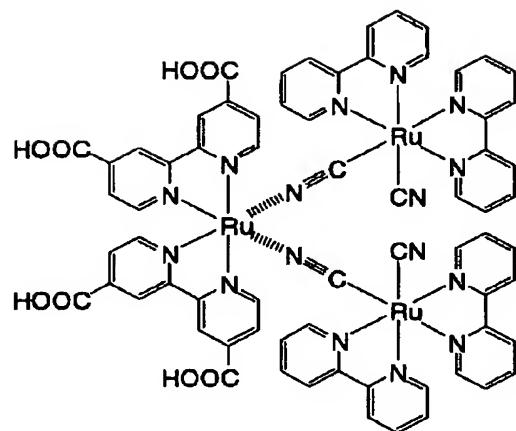
$(A_1)_pRu(B-a)(B-b)(B-c) \cdots \cdots (1)$

	$A_1$	$p$	$B-a$	$B-b$	$B-c$	$R_{11}$
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-2	B-8	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

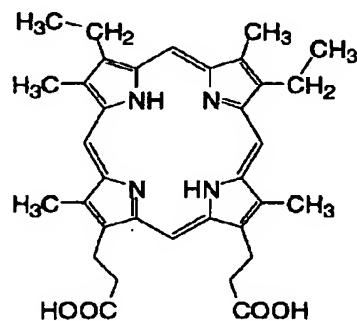
【0064】

【化3】

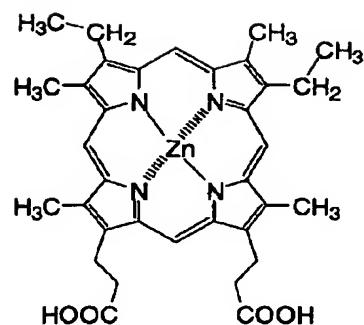
R-14



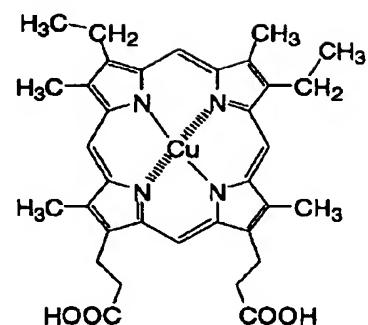
R-15



R-16



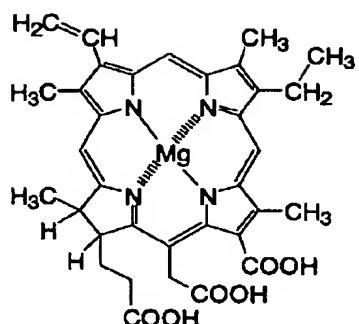
R-17



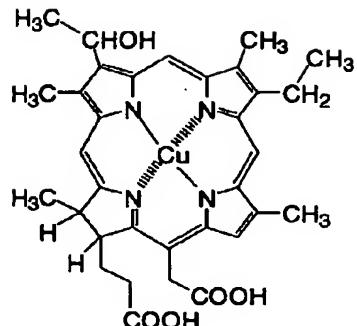
【0065】

【化4】

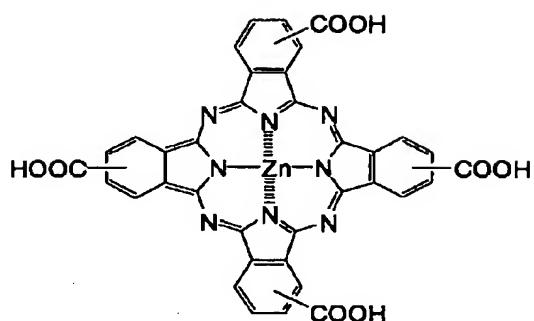
R-18



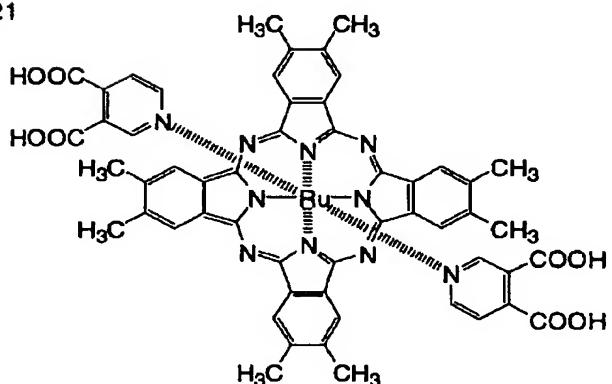
R-19



R-20



R-21



## 【0066】(b) メチン色素

本発明に使用する色素の好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素などのポリメチン色素である。これらの中では、メロシアニン色素とスクワリリウム色素が好ましい。

【0067】これらの色素の合成法については、エフ・エム・ハーマー(F. M. Hamer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アン

ド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スター-マー(D. M. Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd. Ed. v

ol. IV, part B, 1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、英國特許第1,077,611号、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 第40巻、第3号、253~258頁、Dyes and Pigments, 第21巻、227~234頁およびこれらの文献に引用された文献などに記載されている。

【0068】この他、フタロシアニンおよびナフタロシアニンとその誘導体、金属フタロシアニン、金属ナフタロシアニンとその誘導体、テトラフェニルポルフィリンやテトラアザポルフィリンを含むポルフィリン類とその誘導体、金属ポルフィリンとその誘導体、なども好ましく用いることができる。さらに、色素レーザー用に用いられる色素類も本発明に用いることができる。

【0069】(4) 半導体微粒子への色素の吸着  
半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアーナイフ法等が使用可能である。なお浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピンドル法、スプレー法等があり、印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。溶媒は、色素の溶解性に応じて適宜選択できる。例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、t-ブタノール、ベンジルアルコール等)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素(ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジメチルスルホキシド、アミド類(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等)、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸エステル類(炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等)、ケトン類(アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサン等)、炭化水素(ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等)やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0070】色素の溶液の粘度についても、半導体微粒子層の形成時と同様に、高粘度液(例えば0.01~500Poise)ではエクストルージョン法の他に各種印刷法が適当であり、また低粘度液(例えば0.1Poise以下)ではスライドホッパー法、ワイヤーバー法またはスピンドル法が適当であり、いずれも均一な膜にすることが可能である。

【0071】このように色素の塗布液の粘度、塗布量、導電性支持体、塗布速度等に応じて、適宜色素の吸着方

法を選択すればよい。塗布後の色素吸着に要する時間は、量産化を考えた場合、なるべく短い方がよい。

【0072】未吸着の色素の存在は素子性能の外乱になるため、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのが好ましい。また色素の吸着量を増大させるため、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さずに40~80°Cの間で素早く色素を吸着させるのが好ましい。

【0073】色素の全使用量は、導電性支持体の単位表面積(1m<sup>2</sup>)当たり0.01~100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01~1mmolであるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。

【0074】会合のような色素同士の相互作用を低減する目的で、無色の化合物を半導体微粒子に共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物(例えばケノデオキシコール酸)等が挙げられる。また紫外線吸収剤を併用することもできる。

【0075】余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-t-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

#### 【0076】(D) 電荷移動層

電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては、①イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液(電解液)、酸化還元対の溶液をポリマーマトリクスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する溶融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられる。また、イオンがかかわる電荷輸送材料のほかに、②固体中のキャリアー移動が電気伝導にかかわる材料として、電子輸送材料や正孔(ホール)輸送材料を用いることもできる。これらは、併用することができる。

#### 【0077】(1) 溶融塩電解質

溶融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から好ましい。本発明の光電変換素子に溶融塩電解質を用いる場合は、例えばW095/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁(1997年)等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩を用いることができ

る。

【0078】好ましく用いることのできる溶融塩としては、下記一般式 (Y-a) 、 (Y-b) 及び (Y-c) のいずれ

かにより表されるものが挙げられる。

【0079】

【化5】



【0080】一般式 (Y-a) 中、Qy1は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。Qy1は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。

【0081】Qy1により形成される5員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。Qy1により形成される6員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

【0082】一般式 (Y-b) 中、Ay1は窒素原子又はリン原子を表す。

【0083】一般式 (Y-a) 、 (Y-b) 及び (Y-c) 中のRy1～Ry6はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基（好ましくは炭素原子数1～24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環式であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、或いは置換又は無置換のアルケニル基（好ましくは炭素原子数2～24、直鎖状であ

っても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等）を表し、より好ましくは炭素原子数2～18のアルキル基又は炭素原子数2～18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2～6のアルキル基である。

【0084】また、一般式 (Y-b) 中のRy1～Ry4のうち2つ以上が互いに連結してAy1を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式 (Y-c) 中のRy1～Ry6のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

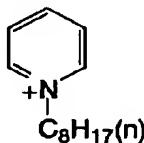
【0085】一般式 (Y-a) 、 (Y-b) 及び (Y-c) 中のQy1及びRy1～Ry6は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I等）、シアノ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基等）、アリーロキシ基（フェノキシ基等）、アルキルチオ基（メチルチオ基、エチルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（エトキシカルボニル基等）、炭酸エステル基（エトキシカルボニルオキシ基等）、アシル基（アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等）、スルホニル基（メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等）、アシルオキシ基（アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、スルホニルオキシ基（メタンスルホニルオキシ基等）、ホスホニル基（ジエチルホスホニル基等）、アミド基（アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、カルバモイル基（N,N-ジメチルカルバモイル基等）、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等）、アリール基（フェニル基、トルイル基等）、複素

環基（ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等）、アルケニル基（ビニル基、1-プロペニル基等）等が挙げられる。

【0086】一般式 (Y-a)、(Y-b) 又は (Y-c) により表される化合物は、 $\eta$ <sub>Y1</sub>又は $\eta$ <sub>Y1</sub>～ $\eta$ <sub>Y6</sub>を介して多量体を形成してもよい。

【0087】これらの溶融塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン (Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>等)、NSC<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、P

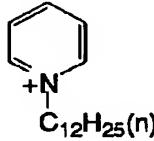
(Y1)

X<sup>-</sup>

Y1-1 X=I

Y1-2 X=BF<sub>4</sub>Y1-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y1-4 X=PF<sub>6</sub>

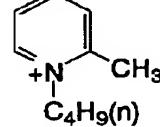
(Y2)

X<sup>-</sup>

Y2-1 X=I

Y2-2 X=BF<sub>4</sub>Y2-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y2-4 X=PF<sub>6</sub>

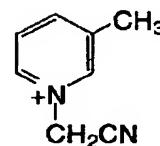
(Y3)

X<sup>-</sup>

Y3-1 X=I

Y3-2 X=BF<sub>4</sub>Y3-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

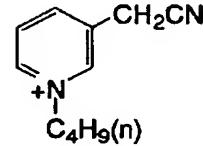
(Y4)

X<sup>-</sup>

Y4-1 X=I

Y4-2 X=BF<sub>4</sub>Y4-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

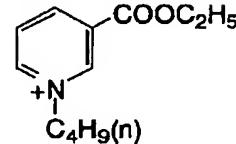
(Y5)

X<sup>-</sup>

Y5-1 X=I

Y5-2 X=BF<sub>4</sub>Y5-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y6)

X<sup>-</sup>

Y6-1 X=I

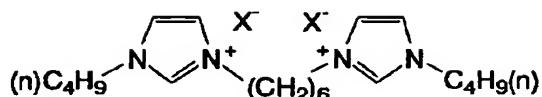
Y6-2 X=BF<sub>4</sub>Y6-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

【0090】

【化7】

(Y7)		X <sup>-</sup>	Y7-1 X=I Y7-2 X=BF <sub>4</sub> Y7-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Y7-4 X=Br
(Y8)		X <sup>-</sup>	Y8-1 X=I Y8-2 X=BF <sub>4</sub> Y8-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y9)		X <sup>-</sup>	Y9-1 X=I Y9-2 X=BF <sub>4</sub> Y9-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y10)		X <sup>-</sup>	Y10-1 X=I Y10-2 X=BF <sub>4</sub> Y10-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y11)		X <sup>-</sup>	Y11-1 X=I Y11-2 X=BF <sub>4</sub> Y11-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y12)		X <sup>-</sup>	Y12-1 X=I Y12-2 X=BF <sub>4</sub> Y12-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

(Y13)



Y13-1 X=I

Y13-2 X=BF<sub>4</sub>Y13-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

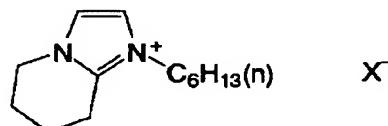
(Y14)



Y14-1 X=I

Y14-2 X=BF<sub>4</sub>Y14-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

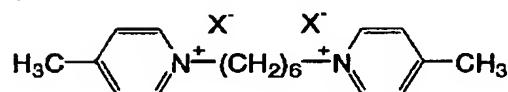
(Y15)



Y15-1 X=I

Y15-2 X=BF<sub>4</sub>Y15-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

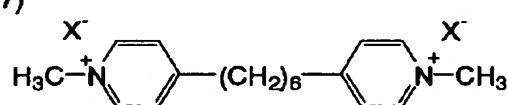
(Y16)



Y16-1 X=I

Y16-2 X=BF<sub>4</sub>Y16-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y17)



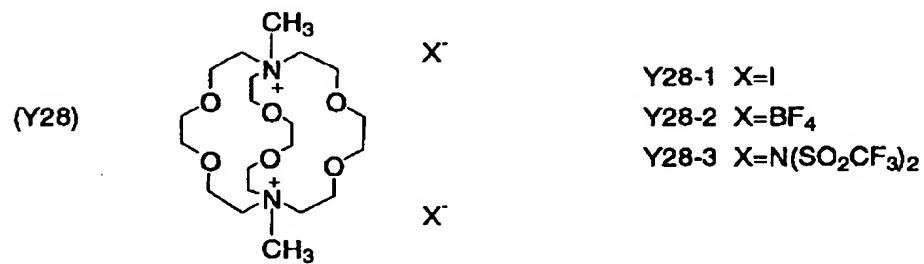
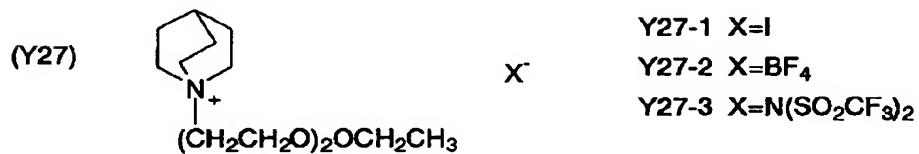
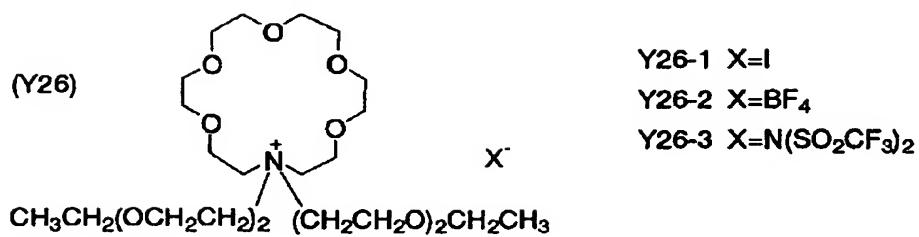
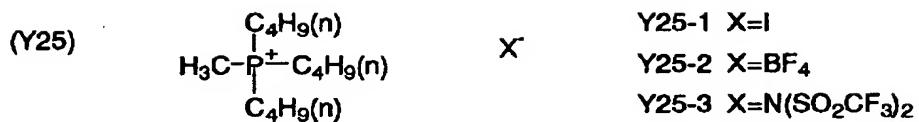
Y17-1 X=I

Y17-2 X=BF<sub>4</sub>Y17-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

【0092】

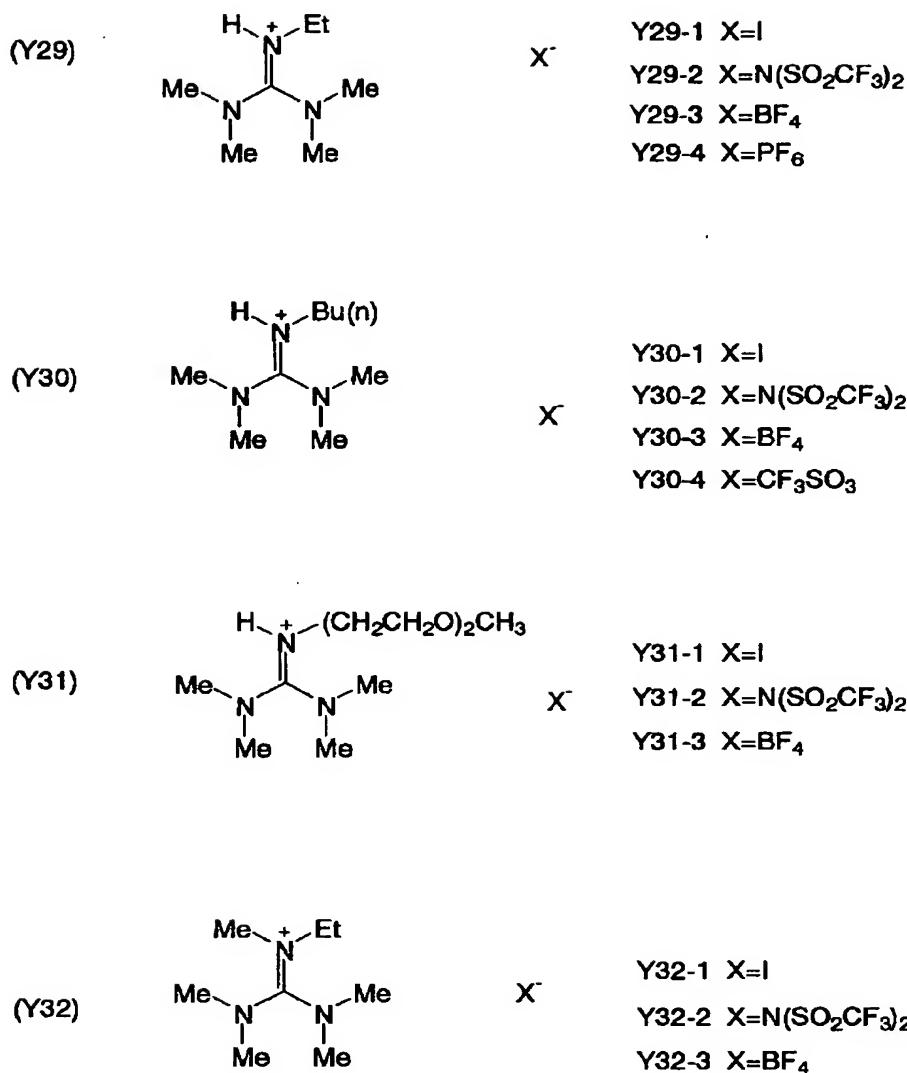
【化9】

(Y18)	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\substack{\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{N}^+ \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9(n)}}{\text{CH}_2\text{CH}_3} \quad X^-$	$\text{Y18-1 } X=\text{I}$ $\text{Y18-2 } X=\text{BF}_4$ $\text{Y18-3 } X=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ $\text{Y18-4 } X=\text{PF}_6$
(Y19)	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\substack{\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{N}^+ \\   \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3}}{\text{CH}_2\text{CH}_3} \quad X^-$	$\text{Y19-1 } X=\text{I}$ $\text{Y19-2 } X=\text{BF}_4$ $\text{Y19-3 } X=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$
(Y20)	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\underset{\substack{(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{N}^+ \\   \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3}}{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}} \quad X^-$	$\text{Y20-1 } X=\text{I}$ $\text{Y20-2 } X=\text{BF}_4$ $\text{Y20-3 } X=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$
(Y21)	$\text{(i)C}_3\text{H}_7-\underset{\substack{(\text{i)C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{N}^+ \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3}}{\text{CH}_3} \quad X^-$	$\text{Y21-1 } X=\text{I}$ $\text{Y21-2 } X=\text{BF}_4$ $\text{Y21-3 } X=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$
(Y22)	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\substack{\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{N}^+ \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5}}{\text{CH}_2\text{CH}_3} \quad X^-$	$\text{Y22-1 } X=\text{I}$ $\text{Y22-2 } X=\text{BF}_4$ $\text{Y22-3 } X=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$
(Y23)	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\substack{\text{C}_4\text{H}_9(n) \\   \\ \text{N}^+ \\   \\ \text{C}_5\text{H}_9}}$	$\text{Y23-1 } X=\text{I}$ $\text{Y23-2 } X=\text{BF}_4$ $\text{Y23-3 } X=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$
(Y24)	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\substack{\text{C}_4\text{H}_9(n) \\   \\ \text{N}^+ \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O}}}$	$\text{Y24-1 } X=\text{I}$ $\text{Y24-2 } X=\text{BF}_4$ $\text{Y24-3 } X=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



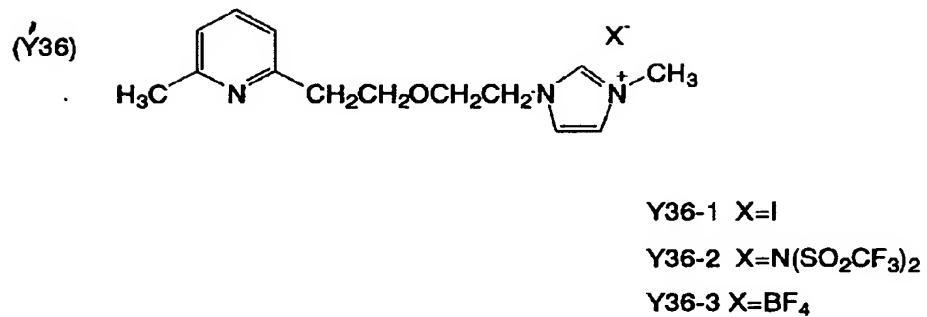
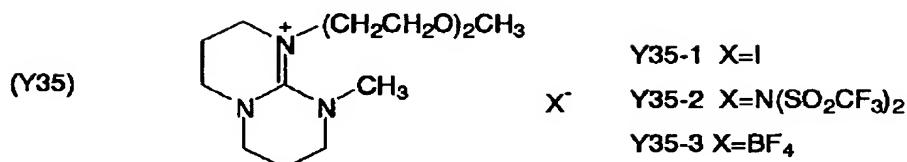
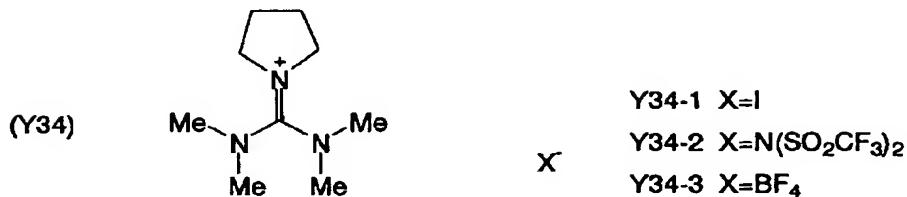
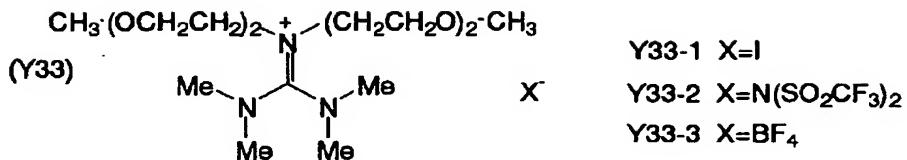
【0094】

【化11】



【0095】

【化12】



【0096】上記溶融塩電解質には、溶媒を用いない方が好ましい。後述する溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

【0097】電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

#### 【0098】(2) 電解液

電荷移動層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本

発明の電解質はI<sub>2</sub>とヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としてはLiI、NaI、K<sub>1</sub>、CsI、CaI<sub>2</sub>などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨーダイド、ピリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など）、Br<sub>2</sub>と臭化物の組み合わせ（臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr<sub>2</sub>などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など）のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ビオロゲ

ン色素、ヒドロキノンーキノンなどを用いることができる。この中でもI<sub>2</sub>とLi<sup>+</sup>やビリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が本発明では好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。

【0099】好ましい電解質濃度は0.1M以上15M以下であり、さらに好ましくは0.2M以上10M以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0100】本発明で電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン移動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。

【0101】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12) 3157-3171 (1997)に記載されているようなter-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05M以上2M以下である。

### 【0102】(3) ゲル電解質

本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化せる場合は、"Polymer Electrolyte Reviews-1および2" (J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化せる場合はJ. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46, 779 (1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Che-

m. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0103】また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、含窒素複素環(例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネートなど)である。

### 【0104】(4) 正孔輸送材料

本発明では、電解質の替わりに有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた正孔輸送材料を使用することができる。

### 【0105】(a) 有機正孔輸送材料

本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)- (1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(J. Hagenet al., Synth. etic Metal 89 (1997) 215-220)、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N-ジ-p-メトキシフェニルアミン)9, 9'-スピロビフルオレン(Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585およびW097/10617)、1, 1-ビス(4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニル)シクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4, -ビス[(N-1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスター-バースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号、特開平4-308688号公報)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)- (1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号)、a, a, a', a'-テトラメチル-a, a'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-p-キシレン(特開平3-269084号公報)、p-フェニレンジアミン誘導体、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473

号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ピスジビリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N,N,N-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキザジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号)等に示される芳香族アミン類を好ましく用いることができる。

【0106】また、 $\alpha$ -オクチルチオフェンおよび $\alpha$ , $\omega$ -ジヘキシル- $\alpha$ -オクチルチオフェン(Adv. Mater. 1997, 9, No. 7, p557)、ヘキサドデシルデシチオフェン(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307)、2,8-ジヘキシルアンスラ[2,3-b:6,7-b']ジチオフェン(ACS, Vol 120, No. 4, 1998, p664-672)等のオリゴチオフェン化合物、ポリピロール(K. Murakoshi et al., Chem. Lett. 1997, p471)、“Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4”(NALWA著、WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。

【0107】正孔(ホール)輸送材料にはNature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うためにLi[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]のような塩を添加しても構わない。

#### 【0108】(b) 無機正孔輸送材料

無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。この目的のp型無機化合物半導体は、バンドギャップが2eV以上であることが好ましく、さらに2.5eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素の正孔を還元できる条件から、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5eV以上5.5eV以下であることが好ましく、さらに4.7eV以上5.3eV以下であることが好ましい。好ましいp型無機化合物半導体は一価の銅を含む化合物半導体であり、一価の銅を含む化合物半導体の例としてはCuI, CuSCN, CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, CuS, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>などが挙げられる。この中でもCuIおよびCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。このほかのp型無機化合物半導体として、GaP, NiO, CoO, FeO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を用いることができる。

【0109】p型無機化合物半導体を含有する電荷移動層の好ましいホール移動度は10-4cm<sup>2</sup>/V·sec以上10<sup>4</sup>cm<sup>2</sup>/V·sec以下であり、さらに好ましくは10-3cm<sup>2</sup>/V·sec以上10<sup>3</sup>cm<sup>2</sup>/V·sec以下である。また、電荷移動層の好ましい導電率は10-8S/cm以上10<sup>2</sup>S/cm以下であり、さらに好ましくは10-6S/cm以上10S/cm以下である。

#### 【0110】(5) 電荷移動層の形成

電荷移動層の形成方法に関しては2通りの方法が考えられる。1つは増感色素を担持させた半導体微粒子含有層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷移動層を挟み込む方法である。もう1つは半導体微粒子含有層上に直接電荷移動層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0111】前者の場合の電荷移動層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセスと常圧より低い圧力にして気相を液相に置換する真空プロセスが利用できる。

【0112】後者の場合、湿式の電荷移動層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置も施すことになる。またゲル電解質の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法もあり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。電解液のほか湿式有機正孔輸送材料やゲル電解質を付与する方法としては、半導体微粒子含有層や色素の付与と同様に、浸漬法、ローラ法、ディップ法、エアーナイフ法、エクストルージョン法、スライドホッパー法、ワーヤーバー法、スピンドル法、スプレー法、キャスト法、各種印刷法等が考えられる。

【0113】固体電解質や固体の正孔(ホール)輸送材料の場合には真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷移動層を形成し、その後対極を付与することもできる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンドル法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。無機固体化合物の場合も、キャスト法、塗布法、スピンドル法、浸漬法、電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

【0114】量産化を考える場合、固体化できない電解液や湿式の正孔輸送材料の場合には、塗設後速やかにエッジ部分を封止することで対応も可能であるが、固体化可能な正孔輸送材料の場合は湿式付与により正孔輸送層を膜形成した後、例えば光重合や熱ラジカル重合等の方法により固体化することがより好ましい。このように膜付与方式は液物性や工程条件により適宜選択すればよい。

【0115】なお、電荷移動層中の水分としては10,000ppm以下が好ましく、さらに好ましくは2,000ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。

#### 【0116】(E) 対極

対極は、光電変換素子の正極として作用するものであ

り、最下層の対極以外は、光透過の必要性から前述の導電性支持体と同様の透明導電性材料を用いる必要がある。対極導電層に用いる導電材としては、金属（例えは白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドープしたもの等）が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウムを対極層として好ましく使用することができる。対極の好ましい支持基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電剤を塗布または蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、3 nm～10 μmが好ましい。対極導電層が金属製である場合は、その厚さは好ましくは5 μm以下であり、さらに好ましくは5 nm～3 μmの範囲である。対極層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては80Ω/□以下であり、さらに好ましくは20Ω/□以下である。

【0117】対極は、電荷移動層上に直接導電材を塗布、メッキまたは蒸着（PVD、CVD）するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付ければよい。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質および設置方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

【0118】最下層の対極（対極より下、すなわち光入射面の反対側に感光層がない場合）は不透明であっても良い。光の捕獲率を高める観点からは、最下層の対極は光反射性が大きい程好ましい。最下層の対極は、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。

#### 【0119】(F) その他の層

電荷移動層に電子輸送材料や正孔輸送材料を用いる場合、対極と導電性支持体の短絡を防止するため、予め導電性支持体と感光層の間に緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として塗設しておくことが好ましい。下塗り層として好ましいのはTiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、W<sub>0</sub><sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、さらに好ましくはTiO<sub>2</sub>である。下塗り層はElectrochimi. Acta 40, 643-652(1995)に記載されているスプレーパイロリシス法により塗設することができる。下塗り層の好ましい膜厚は5～1000 nm以下であり、10～500 nmがさらに好ましい。

【0120】また、電極として作用する導電性支持体および対極の一方または両方に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けても良い。このような機能性層を多層に形成する場合、同時多層塗布法や逐次塗布法を利用できるが、生産性の観点からは同時多層塗布法が好ましい。同時多層塗布法では、生産性および塗膜の均一性を考えた場合、スライドホッパー法やエクストルージョン法が適している。これらの機能性層の形成には、その材質に

応じて蒸着法や貼り付け法等を用いることができる。

#### 【0121】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。本実施例では、図4の層構成、図7の等価回路からなる積層型電池を下記の手順で組み立てた。

#### 【0122】1. 透明導電性支持体の作製

##### 1) 最上部の感光層用支持体

厚さ0.4 mmの無アルカリガラスの基板の片面に、CVD法によってフッ素ドープ型の二酸化スズを全面に均一にコーティングし、厚さ600 nm、面抵抗約15Ω/□、光透過率(500 nm)が85%の導電性二酸化スズ膜を片面に被覆した透明導電性支持体を形成した。

##### 2) 中間部、最下部の感光層用支持体

厚さ0.4 mmの無アルカリガラスの基板の片面に、上記の1)と同様にしてCVD法によってフッ素ドープ型の二酸化スズを全面に均一にコーティングし、さらにもう片面に、厚さ200 nm、面抵抗約6Ω/□、光透過率(500 nm)が90%の導電性ITO(インジウムスズ酸化物)をCVD法によって被覆し、両面が透明導電膜で被覆された支持体を形成した。これらの導電膜のなかで、二酸化スズ膜は、色素増感半導体の感光層を担持する下地として、ITO膜は、対極として用いる。

#### 【0123】2. 二酸化チタン粒子含有塗布液の調製

C. J. BarbeらのJ. Am. Ceramic Soc. 80巻, p3157の論文に記載の製造方法に従い、チタン原料にチタニウムテトライソプロポキシドを用い、オートクレーブ中での重合反応の温度を230°Cに設定して二酸化チタン濃度11重量%の二酸化チタン分散物を合成した。得られた二酸化チタン粒子の一次粒子の平均サイズは約10 nmであった。

【0124】この分散物に二酸化チタンに対し30重量%のポリエチレングリコール(平均分子量20,000、和光純薬製)を添加し、混練して粘性の塗布用エマルジョンを得た。

#### 【0125】3. 二酸化チタン半導体微粒子層の作製

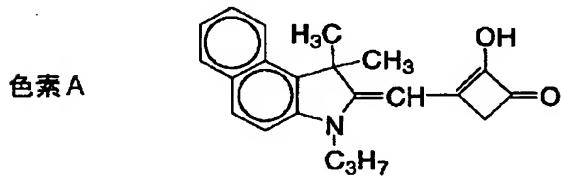
上記1の1)と2)で作製した2種の透明導電性基板の二酸化スズ被覆面側にこの塗布液をドクターブレード法で100 μmの厚みで塗布し、25°Cで60分間乾燥した後、電気炉で500°Cにて30分間焼成して二酸化チタン層を被覆した。二酸化チタンの被覆量は10 g/m<sup>2</sup>であり、膜厚は8 μmであった。

#### 【0126】4. 色素吸着溶液の調製

400～600 nmまでの比較的短波長の可視波長領域に吸収をもつ感光色素として、下記の構造式のポリメチル色素(色素A)を、エタノール:DMSO(95:5)の混合溶媒に0.0001 mol/Lの濃度で溶解し、添加剤としてケノデオキシコール酸を0.04 mol/L添加し、最上部の感光層に用いる増感色素の吸着用溶液Aを調製した。

#### 【0127】

#### 【化13】



【0128】長波長側に750nmまで吸収を持ち、青色～緑色領域に吸収ピークを有する感光色素として、前述の具体例のRu錯体色素（色素R-1）を、乾燥したアセトニトリル:t-ブタノール（1:1）の混合溶媒に濃度 $3 \times 10^{-4}$ mol/Lに溶解して、中間部の感光層に用いる増感色素の吸着溶液Bを調製した。

【0129】また、長波長側に900nmまで吸収を有する赤色感光色素として、具体例のRu錯体色素（色素R-10）を、アセトニトリル:t-ブタノール（1:1）の混合溶媒に濃度 $5 \times 10^{-4}$ mol/Lに溶解し、さらに会合防止剤として、p-ノニルフェノキシエトキシブチルスルホン酸ナトリウムを0.5重量%添加して溶解し、最下部の感光層に用いる増感色素の吸着用溶液Cを調製した。

#### 【0130】5. 色素の吸着

二酸化チタン微粒子層が塗設された基板のうち、片面が導電性の基板（最上部感光層用）を、上記の吸着用色素溶液Aに、両面が導電性の基板を吸着用色素溶液BとCに各々に浸漬して、攪拌下40°Cで3時間放置した。このようにして二酸化チタン微粒子層に色素を染着させたのち、電極をアセトニトリルで洗浄し、最上部用、中間部用、最下部用の3種の感光層に用いる色素増感電極を作製した。

#### 【0131】6. 光電池の作製

3種の色素増感TiO<sub>2</sub>電極のTiO<sub>2</sub>層を1辺10mmの正方形となるよう周囲の層を搔き落として面積1.0cm<sup>2</sup>の受光層を成形した。これらの基板を、図4の層構成にしたがって感光層と対極層が向かい合うように最上部一中間部一最下部の順に重ね合わせた。さらに、最下部の感光層の下には光反射性の対極として、白金蒸着ガラス基板を配置させた。これらの基板の間には、フレーム形状のスペーサーとして熱圧着性のポリエチレンフィルム（厚さ20μm）を感光層を取り囲むように挿入して重ね合わせ、スペーサー部分を120°Cに加熱し積層された複数の基板を圧着して固定した。さらにセルのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールした。

【0132】次に、スペーサーのコーナー部にあらかじめ設けた電解液注液用の小孔を通して、電解液としてY7-2/Y8-1/ヨウ素=15:35:1（重量比）の組成から成る室温溶融塩を50°Cのものと毛細管現象を利用して電極間の空間にしみこませた。以上のセル組立て工程と、電解液注入の工程をすべて上記の露点-60°Cの乾燥空気中で実施した。溶融塩の注入後、真空中でセルを数時間吸引しセル内部の脱気を行い、終了後に注液用の小孔を低融点ガラスで封じた。

【0133】このようにして、波長特性の異なる感光層が積層された本発明の色素増感半導体湿式光電池（実施例1）を作製した。

【0134】同様の方法で、3種の感光波長領域の異なる感光層の積層の順序を変えて積層した積層型セル（実施例5、6）も作製した（ここでは上記の方法にならって最上部の感光層の色素吸着には、片面導電性の基板を適宜使用した）。また、3種の感光層のうち2種のみを積層し、最下層に光反射性白金対極を配置した積層型セル（実施例2～4、7）も作製した。

【0135】さらに、長波長感光層において、上記のR-10色素で増感した酸化チタン層に代えて、同じ色素R-10を多孔質の二酸化スズ半導体層に吸着させた長波長感光層を用いた積層型セル（実施例8）も作製した。この二酸化スズ半導体の感光層は、上記の酸化チタン半導体感光層に比べて開放回路電圧（Voc）が基本的に低いという性質を持つ。

【0136】他に、比較用として、同一の色素増感半導体質感光層を積層した積層型セル（比較例1～4）、及び単一の感光層からなる単セル（比較例5～8）を用意した。

#### 【0137】7. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ電気）に太陽光シミュレーション用補正フィルター（Oriel社製AM1.5direct）を装着し、電池への入射光強度が100mW/cm<sup>2</sup>に調整された模擬太陽光を照射した。

【0138】作製した光電気化学電池の電気出力を電流電圧測定装置（ケースレー製ソースメジャーユニット238型）に入力し、電流-電圧特性を測定した。これにより求められた光電気化学電池の短絡電流密度（Jsc）、赤色領域650nmにおいて計測した光電流発生の対入射光量子効率IPCE（%）、開放回路起電圧（Voc）、エネルギー変換効率（η）を、積層セルの層構成とともに表1に記載した。

#### 【0139】

【表1】

実施例No.	感光層の構成構造			短絡電流密度 J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	開放回路起電圧 V <sub>oc</sub> (V)	エネルギー 変換効率 (%)
	最上部(入射側) 吸着色素(半導体層)	中間部 吸着色素(半導体層)	最下部 吸着色素(半導体層)			
実施例1 色素A(TiO <sub>2</sub> )	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	18.0	60	0.65
実施例2 色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	—	—	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	16.5	55	0.68
実施例3 色素A(TiO <sub>2</sub> )	色素A(TiO <sub>2</sub> )	—	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	14.1	40	0.67
実施例4 色素A(TiO <sub>2</sub> )	—	—	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	16.0	50	0.66
実施例5 色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	色素A(TiO <sub>2</sub> )	色素A(TiO <sub>2</sub> )	14.3	51	0.65
実施例6 色素A(TiO <sub>2</sub> )	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	15.2	51	0.66
実施例7 色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	—	—	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	14.3	51	0.65
実施例8 色素A(TiO <sub>2</sub> )	色素A(TiO <sub>2</sub> )	色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	色素R-10(SnO <sub>2</sub> )	15.5	48	0.55
比較例1 色素A(TiO <sub>2</sub> )	同左	同左	同左	7.0	10	0.85
比較例2 色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	同左	同左	同左	13.0	40	0.66
比較例3 色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	同左	同左	同左	13.5	50	0.85
比較例4 色素R-10(SnO <sub>2</sub> )	同左	同左	同左	12.0	45	0.42
比較例5 色素A(TiO <sub>2</sub> )	—	—	—	6.9	9	0.65
比較例6 色素R-1(TiO <sub>2</sub> )	—	—	—	12.8	37	0.66
比較例7 色素R-10(TiO <sub>2</sub> )	—	—	—	13.2	47	0.65
比較例8 色素R-10(SnO <sub>2</sub> )	—	—	—	11.8	42	0.42

【0140】表1の結果から、以下のことが明らかである。

1) 光学吸収波長範囲の同じ感光層を積層した比較例1～4は、その構成要素となっている単セル(比較例5～8)と比較して、短絡電流密度J<sub>sc</sub>、エネルギー変換効率とともにほとんど変化が見られないのに対して、本発明の条件に従った積層構造の実施例1～8はJ<sub>sc</sub>及びエネルギー変換効率が向上する。

【0141】2) 実施例3と実施例4の比較から、上層部の感光層が同一の場合は、最下層部に置かれる感光層の吸収波長がより長波長に及ぶものほど高いJ<sub>sc</sub>と高いエネルギー変換効率を与える。

【0142】3) 実施例1、5、6の比較から、同一の単セルの組合せを用いる積層セルでは、光学吸収波長範囲の長波長端がより短波長の順に上層部(入射側)に配置するほうがより高いJ<sub>sc</sub>と高いエネルギー変換効率を

与える。

【0143】4) 実施例1、8の比較から、セルを構成する単セルの開放回路起電圧V<sub>oc</sub>が0.65～0.66Vとほぼ近い範囲にある実施例1に比べて、単セルのV<sub>oc</sub>が0.42～0.66Vの範囲でばらつく実施例8では積層セルにおいてV<sub>oc</sub>が低下しているが、これは3種の単セルのV<sub>oc</sub>の標準偏差が平均値に対して与える割合が19%と大きく、単セル間のV<sub>oc</sub>の変動が大きいためである。しかし、実施例8は比較例1～8と比較するとJ<sub>sc</sub>が高いというメリットを有する。

【0144】このように、上記実施例の結果から、本発明の方法に従って作られる積層型太陽電池が、集光効率とそれを反映するJ<sub>sc</sub>、IPCEの点で優れ、高いエネルギー変換効率を与えることがわかる。また、とくに、請求項に示した各種要件を満たすセルにおいてはより高いエネルギー変換効率を与えることがわかる。

#### 【0145】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の光電変換素子は、集光効率が高くエネルギー変換効率に優れている。したがって、かかる光電変換素子からなる光電池は、太陽電池として極めて有効である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図2】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図3】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図4】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図5】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図6】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図7】 本発明の好ましい光電変換素子の等価回路を示す断面図である。

【図8】 本発明の好ましい光電変換素子の等価回路を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

1・・・光電変換素子

1a・・・リード孔

10・・・導電層

10a・・・透明導電層

11・・・金属リード

20、20a、20b、20c・・・感光層

21・・・半導体微粒子

22・・・色素

23・・・電荷輸送材料

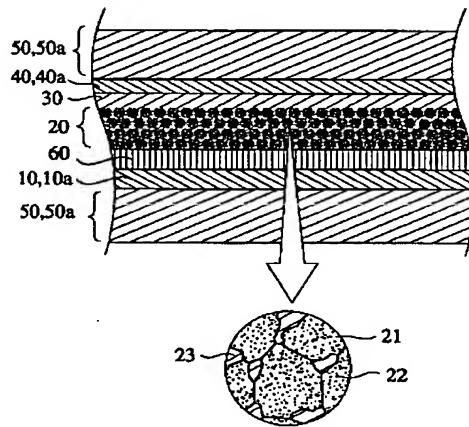
30・・・電荷移動層

40・・・対極導電層

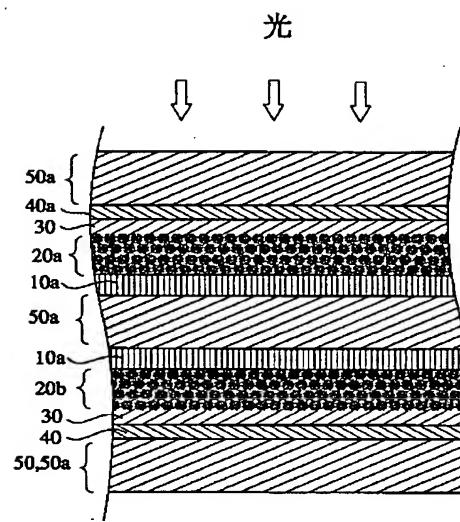
40a ··· 透明対極導電層  
 50 ··· 基板  
 50a ··· 透明基板

60 ··· 下塗り層  
 2 ··· 外部回路

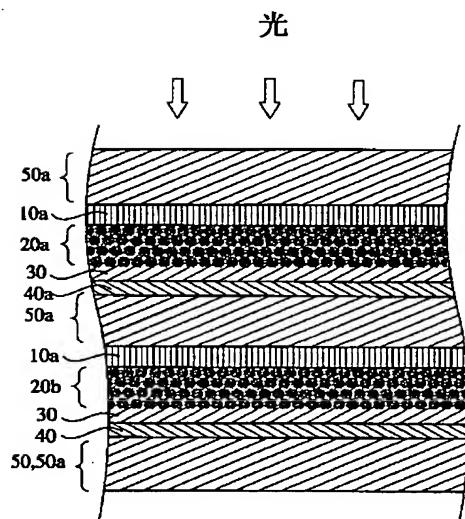
【図1】



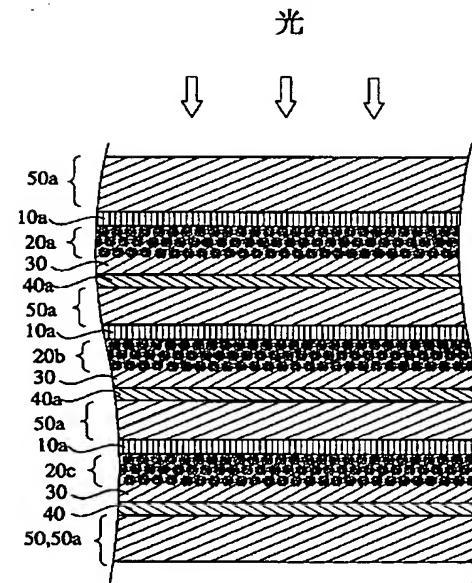
【図2】



【図3】

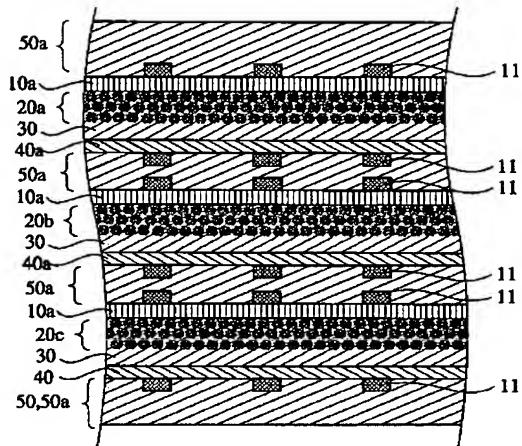


【図4】



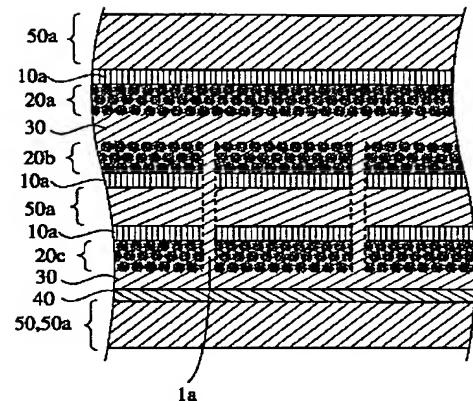
【図5】

光

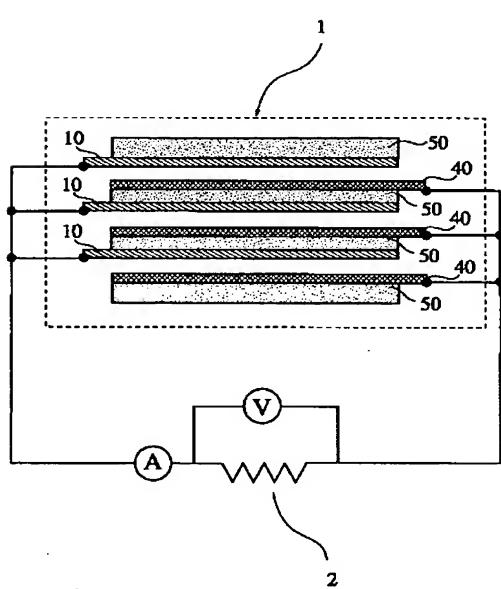


【図6】

光



【図7】



【図8】

